



Е.В. Купчинская

ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫБРОСЫ

Екатеринбург
2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФГБОУ ВО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физико-химической технологии защиты биосферы

Е.В. Купчинская

ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫБРОСЫ

Учебно-методическое пособие
к лабораторному практикуму для обучающихся
по направлениям 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
и 20.03.01 «Техносферная безопасность»
для очного и заочного отделений

Екатеринбург
2018

Печатается по рекомендации методической комиссии ИХПРС и ПЭ.
Протокол № 1 от 25 октября 2017 г.

Рецензент – Насчетникова О.Б., доцент кафедры водного хозяйства и технологии воды ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», канд. хим. наук.

Редактор Ленская А.Л.
Оператор компьютерной верстки Газеева Е.А.

Подписано в печать 26.02.18		Поз. 75
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 10 экз.
Заказ №	Печ. л. 1,63	Цена

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Технология основных производств и промышленные выбросы» относится к профессиональному циклу и входит в состав вариативной части ОПОП. Она ориентирует бакалавров на производственно-технологическую и научно-исследовательскую деятельность. Лабораторный практикум обеспечивает более глубокое изучение отдельных разделов дисциплины, таких, как «Металлургия» и «Гальваническое производство».

Данный лабораторный практикум обеспечивает освоение следующих профессиональных компетенций: способность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции (ПК-1), способность участвовать в совершенствовании технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения, минимизации воздействия на окружающую среду (ПК-2), готовность обосновывать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии, направленные на минимизацию антропогенного воздействия на окружающую среду (ПК-5).

В процессе выполнения лабораторных работ используются иономер Эксперт-pH, спектрофотометр ПЭ-5300В, технические и аналитические весы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Технология химической очистки сточных вод от хрома

1. Теоретические основы

Очистка сточных вод от ионов шестивалентного хрома является нерешенной задачей многих производств разных отраслей промышленности. Эту задачу необходимо решать на химических и металлургических предприятиях, но особенно она актуальна в гальванических производствах.

По площади покрытий деталей на первом месте находится цинкование (58,8 %), далее идут никелирование (19 %), меднение и хромирование (по 8,4 %), кадмирование (4,6 %), лужение (2,7 %) и другие функциональные покрытия.

Ориентировочный объем сточных вод гальванических производств по стране составляет 800 млн м³/год. Хромосодержащих стоков сбрасывается около 67 млн м³/год. Ежегодные потери хрома составляют 1985 т.

Сточные воды гальванических цехов можно подразделить на несколько групп: кислотнo-щелочные (в этот вид стоков часто включают сточные воды, содержащие тяжелые металлы), хромсодержащие, циансодержащие

и сточные воды процессов никелирования, кадмирования, меднения, лужения, цинкования (если при цинковании используются аммиачные растворы). Кроме того, сточные воды делятся на концентрированные и разбавленные. Причины такого деления заложены в технологии гальванопокрытий. Процесс гальванического покрытия деталей состоит из следующих стадий: непосредственно целевое покрытие деталей в гальванической ванне, выдержка деталей над ванной улавливания для максимального стекания гальванического раствора с поверхности покрытия, промывка деталей водой.

Разбавленные сточные воды образуются при водной промывке деталей за счет загрязнения воды остатками электролита.

Концентрированные стоки – это сбросные растворы отработанных электролитов. Обычно концентрированные стоки объединяются с разбавленными и перерабатываются вместе на очистных сооружениях. В очень редких случаях разбавленные и концентрированные стоки перерабатываются отдельно, причем концентрированные растворы в некоторых процессах подвергаются регенерации и используются повторно.

Растворы хромовых электролитов не регенерируются и не утилизируются. После отработки концентрированные растворы сбрасываются в хромовую канализацию. При залповом сбросе электролита обычно наблюдаются нарушение режима очистки и, следовательно, высокая концентрация хрома (VI) в сбрасываемых после очистных сооружений сточных водах.

В настоящее время на предприятиях в основном используются три метода очистки сточных вод от хрома (VI):

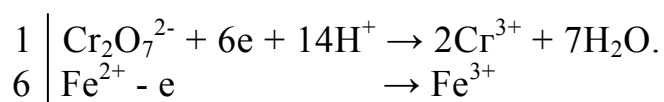
- химическое восстановление;
- электрокоагуляция;
- гальванокоагуляция.

Остальные методы, в частности осаждение труднорастворимых соединений хрома (VI), пока не нашли промышленного применения.

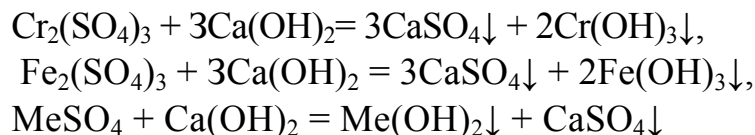
Химическое восстановление хрома (VI) с последующим осаждением гидроксида хрома (III)

Этот метод основан на использовании относительно дешевых восстановителей с получением продуктов, являющихся веществами более низкого класса токсичности.

Широкое распространение получил этот метод с использованием соединений железа (II). Восстановление хрома (VI) проводят в кислой среде:

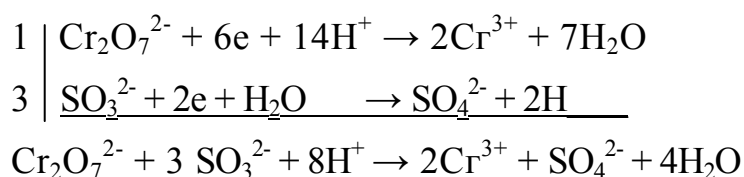
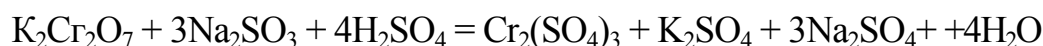


После восстановления хрома сточные воды объединяются с общим потоком вод, содержащих тяжелые цветные металлы, и далее нейтрализуются известковым молоком до pH 8,5 – 9. При нейтрализации происходит выделение гидроксидов:



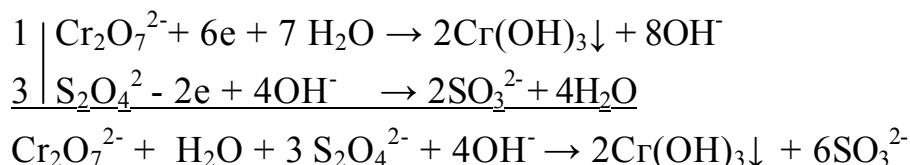
При осаждении гидроксида железа (III) происходит наиболее полный переход в твердую фазу всех примесей, содержащихся в воде, за счет процессов соосаждения и адсорбции на поверхности свежесозданного гидроксида железа. К тому же присутствие в осадке кристаллов CaSO_4 способствует улучшению процесса отстаивания и фильтрации осадка.

Для кислых растворов вместо солей железа (II) может быть использован сульфит или бисульфит натрия:



Дальнейшая переработка растворов аналогична описанной выше технологии. Однако следует отметить, что сульфитное восстановление хрома (VI) рекомендуется использовать в тех случаях, когда в сточных водах содержится значительное количество железа (III) или алюминия (III), которые будут служить коагулянтами.

В щелочной среде (pH > 9) рекомендуется использовать в качестве восстановителя гидросульфит натрия:



Для осаждения ионов металлов растворы нейтрализуются кислотой до pH 8 – 9. Общая технологическая схема очистки сточных вод от хрома представлена на рис. 1.

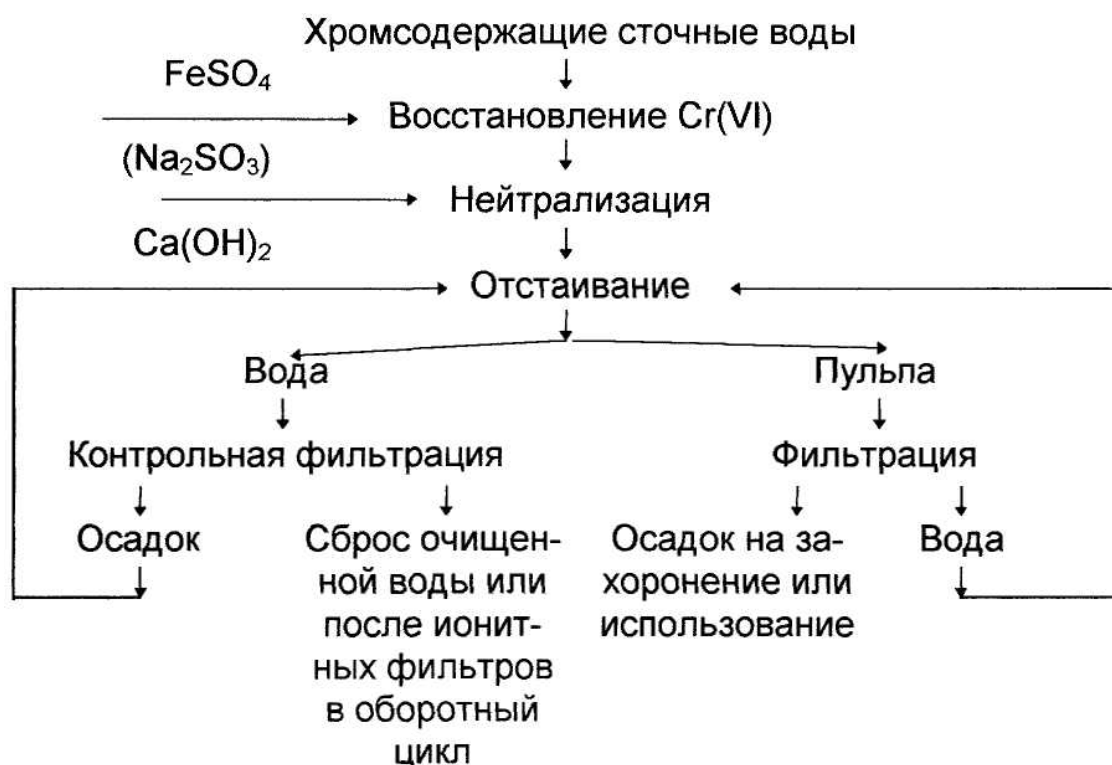


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема реагентной очистки сточных вод

Этот метод, несмотря на внешнюю простоту, имеет ряд существенных недостатков:

- требуются большие площади для размещения оборудования;
- накапливается большое количество осадков.

Электрокоагуляционный метод очистки сточных вод

При электрокоагуляции очистка сточных вод, содержащих хром (VI), заключается в электрохимическом восстановлении хрома (VI) в хром (III). В процессе электролиза одновременно происходит накопление OH^- , за счет чего pH поднимается на 3 – 4 единицы, что приводит к образованию гидроксидов металлов. Процесс ведется в электрокоагуляторе с железными электродами. Образующийся при растворении анода гидроксид железа способствует коагуляции и осаждению $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

В межэлектродном пространстве электрокоагулятора протекают следующие процессы:

- на аноде $\text{Fe}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- на катоде $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- в объеме раствора

$$2\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$$

$$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$$

Как видим, данный метод в принципе аналогичен реагентной очистке. Отличие заключается лишь в том, что процесс протекает под действием электрического тока. Метод имеет некоторые преимущества перед реагентной очисткой, однако требует большого расхода электроэнергии.

Гальванокоагуляция в очистке хромосодержащих сточных вод

Очистку сточных вод от хрома в гальванокоагуляторах осуществляют следующим образом. В цилиндрическую емкость, называемую барабаном, загружают железный скрап, активированный уголь и известь (CaO). Барабан приводится во вращение, и в него подают хромосодержащие сточные воды. Под каталитическим воздействием активированного угля происходит интенсивное растворение железа с образованием ионов Fe^{2+} , которые восстанавливают хром (VI) до хрома (III). Известь необходима для нейтрализации сточных вод. Образующаяся пульпа выносится потоком воды из барабана и далее поступает на механическую очистку.

Метод выгодно отличается от электрокоагуляции тем, что практически не требует затрат электроэнергии (только для привода вращения барабана). Большим его преимуществом является высокая степень очистки сточных вод от хрома (VI). Однако и ему присущи все недостатки реагентного метода.

2. Цель работы и техническое задание

Целью данной работы является знакомство с методом химической очистки сточных вод с последующей доочисткой на ионитах до концентрации, соответствующей нормам, предъявляемым к оборотной технической воде.

Во время работы необходимо:

- 1) определить концентрацию хрома в исходной воде;
- 2) рассчитать требуемое количество восстановителя (FeSO_4 или Na_2SO_3) для восстановления Cr(VI) до Cr(III) ;
- 3) провести восстановление, нейтрализацию, отстаивание, фильтрование на бумажном фильтре;
- 4) на всех этапах контролировать содержание хрома;
- 5) сделать выводы.

3. Ход работы

Раствор, содержащий ионы хрома, берется в количестве 200 мл. Перед выполнением очистки раствор анализируется на хром в соответствии с методикой анализа и определяется величина pH на иономере.

По результатам анализа рассчитывается необходимое по стехиометрии количество сульфата железа (сульфита натрия) для восстановления хрома. Далее определяется объем раствора сульфата железа (II) (сульфита натрия) для добавления в раствор хромата. Чтобы провести полное восстановление хрома, берется 1,5-кратный избыток раствора $\text{FeSO}_4 (\text{Na}_2\text{SO}_3)$.

В стакан с раствором бихромата калия приливается при перемешивании рассчитанное количество раствора $\text{FeSO}_4 (\text{Na}_2\text{SO}_3)$ и выдерживается в течение 15 мин.

После окончания ОВ-реакции проводится анализ на хром (VI).

После восстановления хрома раствор нейтрализуют при перемешивании 5%-ным раствором известкового молока до pH 8,5 – 9. Контроль за значением pH ведут на иономере. Известковое молоко добавляют небольшими порциями и дают выдержку 1 – 2 мин для полного протекания процесса нейтрализации. Выдержка пульпы без перемешивания осуществляется 10 – 15 мин, после этого отделяют осадок от раствора фильтрацией. Если осадок попадает в фильтрат, то фильтрацию необходимо повторить.

Очищенный от осадка раствор анализируют на содержание хрома(VI) и железа.

Закончив очистку воды, ее анализируют на хром(VI) и железо и определяют величину pH.

Методика определения содержания хрома (VI)

1. Построение калибровочной кривой.

В мерные колбы на 50 мл наливают 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15; 20; 30; 40 мл стандартного раствора хрома (содержание хрома 2 мг/л), приливают 0,5 мл H_2SO_4 (1:1), 0,2 мл H_3PO_4 конц., 1 мл дифенилкарбазида, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 5 – 10 мин измеряют оптическую плотность растворов относительно холостой пробы. Кювета 10 мм, $\lambda=540$ нм. Строят график в координатах: оптическая плотность – концентрация хрома, мг/л.

2. Определение содержания хрома в исследуемых растворах.

Наливают 1 мл исследуемого раствора в мерную колбу на 50 мл, добавляют все реактивы и через 5 – 10 мин определяют оптическую плотность полученного раствора. Затем по калибровочному графику находят концентрацию хрома (мг/л) в исследуемом растворе по формуле

$$C = \frac{bV}{a},$$

где b – концентрация по графику, мг/л;

V – объем мерной колбы, мл;

a – аликвота, взятая для определения, мл.

Методика определения содержания железа

1. Построение калибровочного графика.

В мерные колбы на 25 мл наливают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора железа (содержание железа 10 мг/л), добавляют по 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и аммиака (2:3), доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем измеряют оптическую плотность полученных растворов. Кювета 20 мм, $\lambda=440$ нм по отношению к холостой пробе. Строят калибровочный график.

2. Определение содержания железа в исследуемых растворах.

В мерную колбу на 25 мл наливают 5 мл исследуемого раствора, добавляют реактивы и измеряют оптическую плотность так же, как при построении калибровочного графика. Определяют концентрацию железа по формуле

$$C = \frac{cV}{a},$$

где c – концентрация раствора по графику, мг/л;

V – объем мерной колбы, мл;

a – аликвота, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Регенерация медно-аммиачных отработанных травильных растворов

1. Теоретические основы

В радиоэлектронной промышленности при производстве печатных плат в качестве раствора травления медной фольги наиболее широко применяется так называемый медно-аммиачный травильный раствор, который имеет следующий состав:

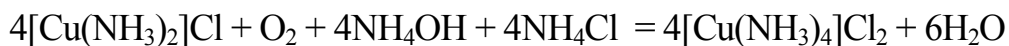
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 65 г/л,

NH_4Cl - 220 г/л,

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – 110 г/л,

NH_4OH - 500 мл/л 25%-ного раствора.

При травлении печатных плат, которое осуществляется в специальных ваннах травления, протекают следующие реакции, которые можно описать уравнениями:



По мере накопления ионов меди в растворе аммиак связывается в комплексное соединение с медью, и постепенно скорость травления печатных плат снижается. Чтобы восстановить травильные свойства данного раствора, необходимо селективно выделить медь.

На первый взгляд, самым простым методом регенерации данного вида травильного раствора является электролиз, поэтому развитию этого метода в последнее время было уделено самое пристальное внимание, так как сброс травильного раствора недопустим. Однако электролиз медно-аммиачных отработанных травильных растворов (МАОТР) оказался малоэффективным процессом по следующим причинам:

- при электролизе хлоридных растворов на аноде в первую очередь выделяется хлор, что ведет к интенсивному загрязнению атмосферы;
- низкий выход по току меди, а следовательно, высокий расход энергии на побочные процессы, в частности, на нагревание электролита;
- при нагревании электролита теряется большое количество аммиака в атмосферу.

Если первый и третий недостатки процесса можно в какой-то степени устранить за счет введения мембраны на аноде и интенсивного охлаждения раствора, хотя это и значительно усложняет конструкцию электролизера, то второй недостаток практически неустраним. Из-за этих недостатков электролиз не нашел широкого применения в технологии регенерации МАОТР.

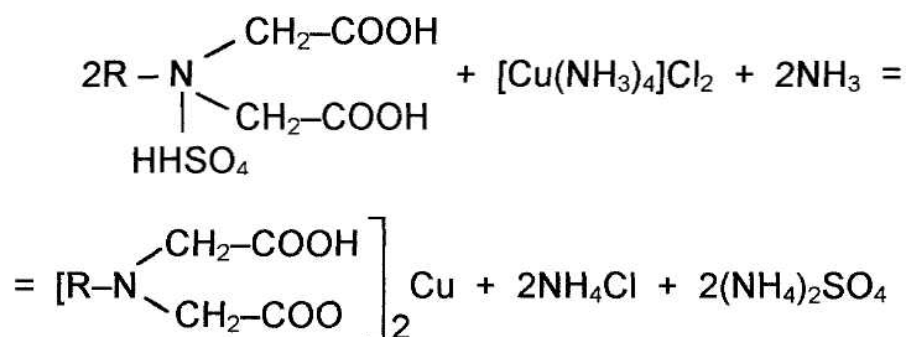
Поэтому в настоящее время травильные растворы сбрасываются на очистные сооружения. Следует иметь в виду, что ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения по меди равна 0,001 мг/л. Поэтому проблема регенерации МАОТР на предприятиях стоит очень остро.

В данной лабораторной работе предлагается изучить сорбционный метод регенерации МАОТР с применением амфолита АНКБ-35 и получением на конечной стадии медного порошка.

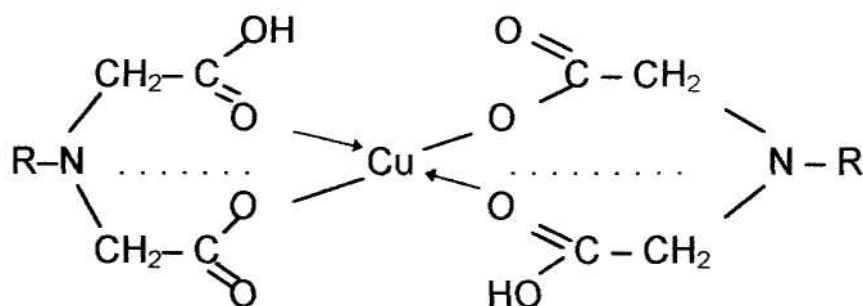
Технологический процесс регенерации МАОТР состоит из следующих стадий:

- 1) сорбция меди (II) из МАОТР на ионите;
- 2) корректировка травильного раствора по компонентам;
- 3) промывка ионита от остатков травильного раствора водой;
- 4) десорбция ионов меди (II) из фазы ионита с получением раствора сульфата меди (II);
- 5) промывка регенерированного ионита от раствора серной кислоты;
- 6) электролиз сернокислотных растворов с получением порошкообразной металлической меди.

При фильтрации отработанного травильного раствора через слой ионита происходит селективное извлечение ионов меди сорбентом. Реакция взаимодействия медно-аммиачных комплексов с функциональными группировками ионита описывается уравнением



Из уравнения реакции видно, что в фазе ионита аммиачный комплекс меди (II) разрушается, ион меди закрепляется на функциональных группах за счет образования нового комплексного соединения предполагаемого состава:



При разрушении комплекса в раствор выделяются соли аммония. Процесс сорбции меди (II) проводят до достижения требуемой концентрации в травильном растворе. Полученный раствор корректируют по содержанию остальных компонентов и возвращают на операцию травления.

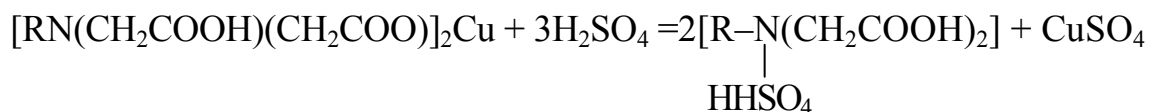
Следует отметить, что скорость травления меди (печатных плат) в регенерированном растворе не только не снижается по сравнению со свежеприготовленным, но и возрастает в 1,2 – 2 раза.

Колонну с насыщенными ионами меди (II) ионитом осушают, тщательно сливая остатки травильного раствора, и затем промывают водой.

На промывку колонны тратится 4 – 5 объемов воды на один объем ионита. Промывные воды, представляющие собой разбавленный травильный раствор, собираются в отдельной емкости для дальнейшего использования.

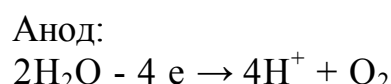
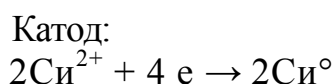
Колонну вновь осушают, после чего проводят регенерацию ионита (десорбцию меди), используя 3 н. раствор серной кислоты.

При десорбции протекает следующая реакция

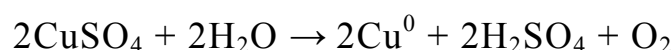


В результате десорбции образуется сернокислый раствор сульфата меди (II) и регенерированный ионит в протонированной форме.

Из раствора электролизом на титановом катоде при катодной плотности 15 А/дм² получают порошковую металлическую медь. В процессе электролиза протекают реакции, описываемые уравнениями:



Суммарная реакция



Таким образом, в процессе электролиза раствора сульфата меди(II) образуется металлическая медь, серная кислота и кислород.

Создание замкнутого технологического цикла по серной кислоте в процессе десорбции и электролиза



позволяет сократить объем элюата и время этих операций.

После окончания десорбции, как и в предыдущих случаях, колонну осушают. Однако регенерированный ионит содержит на поверхности зерен и внутри них некоторое количество серной кислоты, поэтому перед началом операции регенерации травильного раствора смола промывается водой. Для промывки используется вода со стадии промывки ионита от травильного раствора. Этим достигаются три цели:

- ионы меди, находящиеся в промывных водах, полностью сорбируются на ионите;
- стоки теряют свою экологическую опасность и могут быть сброшены в канализацию;
- благодаря щелочной реакции вод, поступающих на промывку, ионит быстрее отмывается от серной кислоты.

Чтобы ускорить процесс промывки, в щелочные промывные воды добавляется концентрированный раствор аммиака до значения pH 9,5.

Данный технологический процесс является малоотходным и экологически безопасным.

2. Цель работы и задание

Цель данной работы – изучение сорбционного метода регенерации МАОТР.

В процессе работы необходимо:

- 1) провести регенерацию медно-аммиачного отработанного травильного раствора;
- 2) рассчитать материальный баланс сорбции меди;
- 3) провести травление медной пластины в отработанном и регенерированном травильном растворах;
- 4) сделать выводы.

3. Ход выполнения работы

Регенерации подвергается раствор, содержащий около 100 г/л меди.

Травильный раствор подается с помощью перистальтического насоса. Сначала устанавливается скорость подачи раствора в пределах 50 мл/ч без подсоединения трубки к сорбционной колонне. Затем подсоединяют колонну и фильтруют раствор через слой ионита снизу вверх. Фильтрат отбирается в мерные колбы объемом 25 мл. Количество регенерируемого раствора 100 мл. Каждая фракция анализируется на содержание меди в растворе. (После анализа раствор не выливается.)

Далее из колонны сливается весь раствор, и слой смолы продувается грушей. Затем смола промывается водой. Промывные воды собираются в мерные колбы на 50 мл. Скорость промывки – 100 мл/ч. Подается вода снизу вверх. Промывные воды анализируются на содержание меди. Промывку заканчивают при отсутствии меди в промывной воде.

После окончания промывки слой ионита осушается и продувается воздухом для того, чтобы максимально удалить воду.

Закончив эти операции, осуществляют десорбцию меди 3 н. раствором серной кислоты. Раствор насосом подается снизу вверх со скоростью 50 мл/ч, и фильтрат отбирается фракциями 25 мл. Каждая фракция анализируется на содержание меди. Десорбция заканчивается при отсутствии меди в фильтрате. На конечной стадии цикла сорбционного процесса проводится промывка смолы от избытка кислоты. Перед промывкой колонна осушается, как и в предыдущих случаях.

Промывка проводится дистиллированной водой. Контроль промывных вод по pH осуществляется с помощью индикаторной бумаги. При достижении pH 6 – 7 промывку прекращают.

Завершает работу электролиз серноокислых элюатов. Элюаты, полученные при десорбции меди, объединяются с таким расчетом, чтобы средняя концентрация меди в растворе была не ниже 10 г/л. Объединенный элюат анализируют на содержание меди и серной кислоты. После проверки концентрации меди раствор заливают в электролизер и включают ток. Плотность тока на катоде должна поддерживаться на уровне 15 А/дм³, в противном случае либо электролиз будет малоэффективным (при низких плотностях тока), либо раствор начнет кипеть. Через 1 час электролизер отключают, медный порошок с катода смывают водой в стакан и промывают дистиллированной водой. Электролит анализируют на содержание кислоты и меди. (Необходимо будет объяснить снижение концентрации меди и повышение плотности раствора.)

Параллельно проводят травление медных пластинок площадью 2 – 3 см² в отработанном травильном растворе и в регенерированном. Время травления 20 мин, температура травления 55 – 60 °С. Для поддержания заданной температуры стаканчик с 40 – 50 мл травильного раствора помещают на водяную баню. Во время травления в раствор подают воздух с помощью микрокомпрессора. Медные пластинки взвешивают до и после травления, предварительно промыв пластинки водой и тщательно осушив с помощью фильтровальной бумаги.

Методика определения содержания меди

Анализ травильного раствора.

Отобрать 1 мл травильного раствора в мерную колбу на 100 мл, добавить 30 – 40 мл дистиллированной воды. Затем добавлять по каплям серную кислоту до тех пор, пока мутный раствор не станет прозрачным. Затем добавить дистиллированную воду до метки и перемешать.

Из этой колбы отобрать 5 мл раствора в колбу для титрования, добавить 20 – 25 мл дистиллированной воды, прибавить мурексид на кончике шпателя, 3 – 4 капли трилона Б и несколько капель аммиака (1:1) до появления зеленоватого оттенка и титровать 0,25 м раствором трилона Б до сиреневого цвета.

Расчет концентрации меди (г/л) ведут по формуле

$$C_{Cu} = \frac{v_1 c_1 64}{a},$$

где v_1 – объем трилона Б, израсходованного на титрование, мл;

c_1 – концентрация трилона Б, моль/л;

a – объем аликвоты, взятой на титрование, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3**Способы снижения расхода воды на промывку осадков****1. Теоретические основы**

В основной технологии вода используется для получения продукции крайне редко. Обычно она служит средой для проведения реакций, транспортным средством, агентом для очистки газов, а также используется для удаления различных включений из основного продукта способом промывки. В частности, при производстве целлюлозы целлюлозная масса перед сушкой очень тщательно промывается водой, в технологии производства глинозема вода используется для промывки красного шлама и глинозема, в производстве минеральных пигментов, например диоксида титана или оксида железа, промывка протекает в 6 – 7 ступеней. Вода после промывки, как правило, вторично не используется и сбрасывается в канализацию, так как содержит значительное количество либо растворенных веществ, либо взвесей. Причем на промывку обычно расходуется большое количество воды, и эти объемы возрастают с ростом требований к качеству промываемого продукта. В некоторых производствах до 90 % сточных вод образуется за счет операций промывки, например в гальваническом и глиноземном производствах.

При одноступенчатой промывке осадка на фильтрах концентрация отмываемого компонента зависит от объема промывных вод экспоненциально (рис. 2). Для отмывки осадка от загрязняющего компонента на 80 – 90 % требуется примерно 20 – 30 % промывной воды от общего объема промывных вод. На первой стадии промывки (начальный период) происходит вытеснение маточного раствора, содержащего загрязнители (зона I на рис. 2), а далее идет отмывка из пор и адсорбированных на поверхности продукта загрязняющих компонентов – это основной период промывки, иначе его называют диффузионным периодом (зона II). Таким образом, основной расход воды идет на домывку продукта.

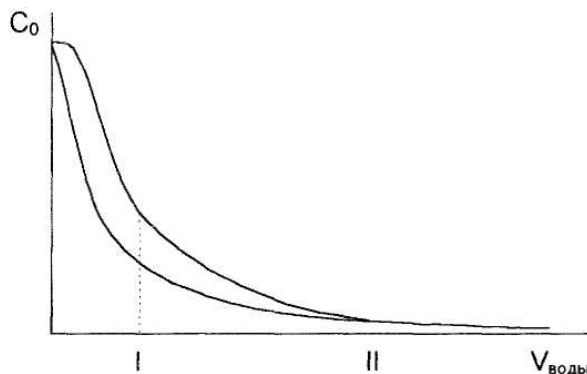


Рис. 2. Зависимость концентрации компонента в промывных водах от объема промывной воды при промывке осадка на фильтрах

Концентрация промывной воды в любой момент времени от начала основного (диффузного) периода промывки (на рис. 2 зона II) может быть вычислена по уравнению

$$C = C_1 e^{-\frac{K\omega\tau}{\delta}}.$$

Здесь C_1 – концентрация промывной воды в начале процесса;

e – основание натурального логарифма ($e = 2,718$);

K – коэффициент, учитывающий физико-химические свойства осадка и промывной воды, а также режим промывки (находится экспериментальным путем);

ω – удельная интенсивность промывки или скорость прохождения промывной воды ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$);

τ – продолжительность промывки, с;

δ – толщина слоя осадка, м.

Общая концентрация загрязняющих компонентов в промывных водах очень большая для сброса в канализацию, однако относительно низкая для использования полученного раствора в основной технологии.

Довольно часто на предприятии с промывными водами теряются ценные компоненты, извлечение которых становится экономически нецелесообразным из-за низкой концентрации, в то же время возникает большое количество проблем при очистке сточных вод на очистных сооружениях в связи с большим объемом поступающих промывных вод. Следовательно, промывку продуктов от примесей следует организовывать таким образом, чтобы были выполнены такие условия:

- максимально сократить объем промывных вод;
- потери основного компонента должны быть минимальными;
- качество промывки должно соответствовать требованиям основной технологии.

Промывку осадка выполняют способами вытеснения и разбавления.

Способ вытеснения состоит в том, что промывную жидкость заливают на поверхность осадка в виде слоя (на нутч-фильтрах) или подают в диспергированном состоянии из разбрызгивающих устройств (например, на барабанном вакуум-фильтре), причем промывная жидкость под действием разности давлений проходит сквозь поры осадка, вытесняет из них жидкую фазу и смешивается с ней. Этот способ применяют, когда осадок промывается легко и не содержит пор, не доступных для промывной жидкости.

Способ разбавления характеризуется тем, что осадок снимается с фильтровальной перегородки и перемешивается в сосуде, снабженном мешалкой, с промывной жидкостью, после чего образовавшаяся суспензия разделяется на фильтре. Такой способ применяют, если осадок промывается трудно.

В ряде случаев перед промывкой для снижения объема промывной жидкости осуществляют продувку осадка. Для продувки обычно используют воздух, а также инертные газы (азот, диоксид углерода), если в осадке присутствует вещество, дающее с воздухом взрывчатую смесь. Продувкой можно удалить только часть жидкости из пор осадка до достижения равновесной влажности.

Вытеснительная промывка осадков может применяться в двух вариантах - прямоточная и противоточная.

В прямоточной промывке обычно используется один фильтр, в который подается вода до тех пор, пока в фильтрате концентрация отмываемого компонента не достигнет требуемого значения. Как уже говорилось, этот вариант требует больших объемов промывных вод, хотя он и наиболее простой в аппаратном оформлении.

В противоточной вытеснительной промывке используются, как минимум, два фильтра, обычно от 3 до 5 фильтров. В такой схеме промывки первый фильтр промывается водой, а каждый последующий - фильтратом, полученным с предыдущего фильтра. Благодаря подобной схеме резко сокращается объем промывных вод, и концентрация компонентов фильтрата после последней ступени фильтрации близка к концентрации маточного раствора, что в значительной степени упрощает технологию последующей переработки (рис. 3).

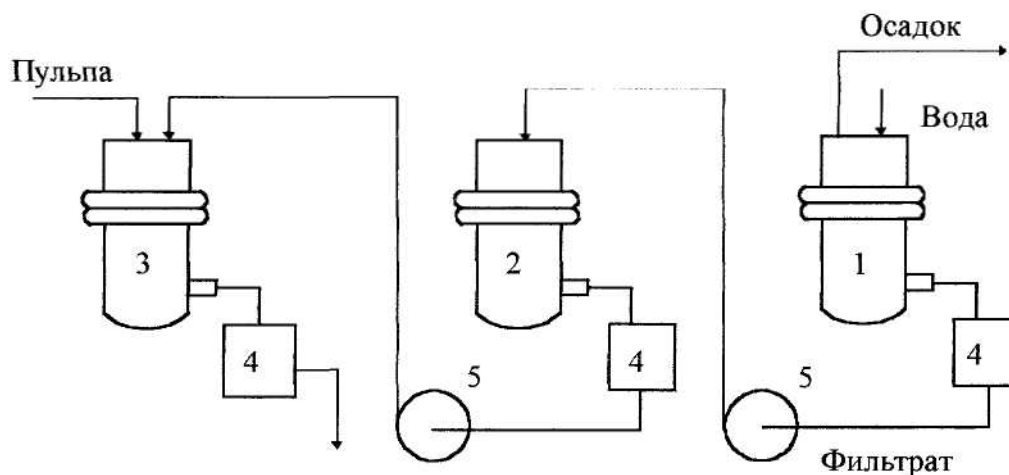


Рис. 3. Схема вытеснительной противоточной фильтрации с использованием нутч-фильтров:

1, 2, 3 – нутч-фильтры; 4 – сборники промывной воды; 5 – насосы

На производствах с большими объемами пульпы и осадка чаще всего используется способ разбавления в сочетании с барабанными вакуум-фильтрами, например, в технологии производства глинозема на стадии отделения гидроксида алюминия от маточного раствора (рис. 4).

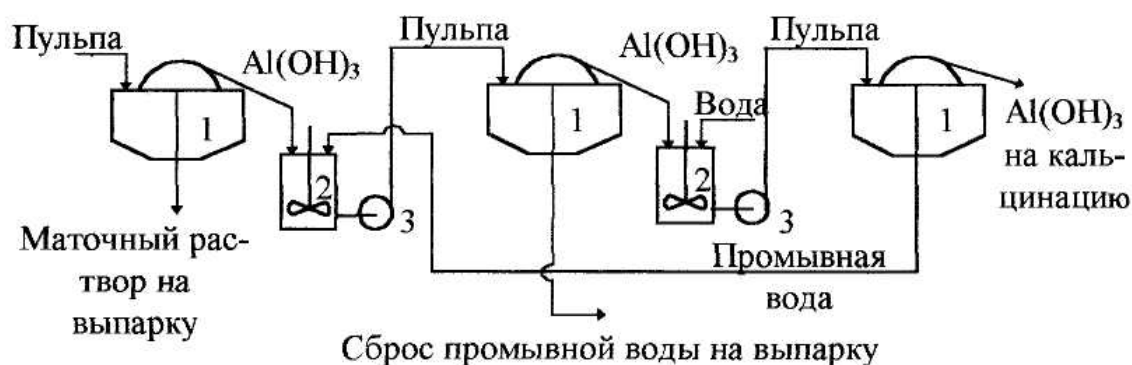


Рис. 4. Схема промывки гидроксида алюминия:

1 – барабанные вакуум-фильтры; 2 – емкости с мешалкой; 3 – насосы

Подобная схема промывки осадка может быть применена при использовании вместо фильтров отстойников или центрифуги.

Необходимо отметить, что увеличение количества ступеней промывки позволяет значительно сократить объем промывной воды, однако в этом случае начинает играть роль экономический фактор. Стоимость процесса отмытки с увеличением числа ступеней промывки растет за счет основных капитальных вложений и эксплуатационных затрат. Этим объясняется ограничение промывки, как правило, в 3 – 5 ступеней.

2. Цель работы и задание

Цель работы – изучение различных способов и методов промывки. В процессе работы необходимо:

- 1) провести промывку предложенного осадка способами вытеснения и разбавления по методам прямотока и противотока;
- 2) определить расход воды на промывку осадка каждым способом;
- 3) сделать выводы.

3. Ход работы

Промывка осадка способом вытеснения по методу прямотока

В стаканчик на 150 мл налить 60 мл 1 н. раствора CaCl_2 и 50 мл 1 н. раствора Na_2CO_3 . Перемешать в течение 3 мин и отфильтровать. В маточном растворе определить содержание кальция.

Затем осадок на фильтре промывать порциями дистиллированной воды по 25 мл до тех пор, пока содержание кальция в фильтрате не будет равно 1 мг-экв/л. Построить график зависимости концентрации кальция в промывной воде от объема промывной воды.

Промывка осадка способом вытеснения по методу противотока

В 5 стаканчиков на 150 мл налить по 60 мл 1 н. раствора хлорида кальция и по 50 мл 1 н. раствора карбоната натрия. Перемешать содержимое стаканчиков в течение 3 мин, отфильтровать через бумажный фильтр и определить содержание кальция в маточном растворе.

Затем осадок на первом фильтре промыть 50 мл дистиллированной воды. Фильтрат проанализировать на содержание кальция и этим фильтратом промыть осадок на втором фильтре, затем на третьем и т. д., каждый раз анализируя фильтрат на содержание кальция.

Осадок на первом фильтре промывать дистиллированной водой (порции по 50 мл), пока содержание кальция в фильтрате не станет равным 1 мг-экв/л. После этого дистиллированную воду использовать для промывки второго фильтра, затем третьего и т. д., до тех пор, пока в фильтрате пятого фильтра содержание ионов кальция не станет равным 1 мг-экв/л.

В процессе промывки необходимо заполнить таблицу.

Ступени промывки	Концентрация ионов кальция, мг/л				
	Номер фильтра				
	1	2	3	4	5
1					
2					
3					

По результатам промывки необходимо рассчитать количество воды, требуемое для промывки одного фильтра, и сравнить полученные результаты с результатами прямоточной промывки.

Промывка осадка способом разбавления по методу прямотока

В стаканчик на 150 мл налить 60 мл 1 н. раствора хлорида кальция и 50 мл 1 н. раствора карбоната натрия, тщательно перемешать в течение 3 мин и отфильтровать через бумажный фильтр. Затем проанализировать маточный раствор на содержание ионов кальция. Аккуратно перенести осадок назад в стаканчик, добавить 25 мл дистиллированной воды, перемешать в течение 3 мин, отфильтровать через бумажный фильтр и определить в фильтрате содержание ионов кальция и т. д., до тех пор, пока содержание ионов кальция не будет равным 1 мг-экв/л. Затем построить график зависимости содержания ионов кальция от объема промывных вод и определить объем промывных вод, необходимых для промывки осадка.

Промывка осадка способом разбавления по методу противотока

В 5 стаканчиков на 150 мл налить по 60 мл 1 н. раствора хлорида кальция и 50 мл 1 н. раствора карбоната натрия, тщательно перемешать в течение 3 мин, отфильтровать через бумажный фильтр и проанализировать маточные растворы на содержание ионов кальция. Затем осадок с первого фильтра аккуратно перенести обратно в стаканчик, добавить 50 мл дистиллированной воды, тщательно перемешать в течение 3 мин, профильтровать через бумажный фильтр и определить в фильтрате содержание ионов кальция. Затем осадок со второго фильтра перенести в стаканчик, добавить туда фильтрат от промывки первого осадка, перемешать в течение 3 мин, профильтровать через бумажный фильтр и определить в фильтрате содержание ионов кальция, затем фильтрат использовать для промывки третьего, четвертого и т. д. осадка. Первый осадок промывать дистиллированной водой (порциями по 50 мл) до тех пор, пока содержание ионов кальция не станет равным 1 мг-экв/л. Затем дистиллированную воду использовать для промывки второго осадка, затем третьего, четвертого и т.д. до тех пор, пока в фильтрате последнего фильтра содержание ионов кальция не будет равным 1 мг-экв/л.

После этого заполнить таблицу (такую же, как в предыдущем опыте) и рассчитать расход воды на промывку одного осадка. Сделать выводы.

Методика определения содержания кальция

В колбу для титрования отобрать 5 мл анализируемого раствора, добавить 5 мл аммиачного буферного раствора, на кончике шпателя – индикатор эриохром черный и титровать раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Расчет концентрации кальция (мг-экв/л) проводят по формуле

$$C_{Ca} = \frac{V_1 C_1 1000}{a},$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование пробы, мл;

C_1 – концентрация трилона Б, г-экв/л;

a – аликвота, взятая на анализ, мл.

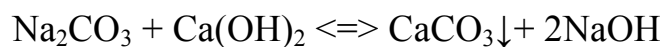
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Технология каустизации карбонатных растворов

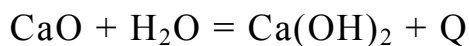
1. Теоретические основы

Каустизация – это процесс перевода карбоната натрия в активную форму щелочи (NaOH). Этот процесс находит широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в технологии регенерации сульфатных щелоков, в производстве целлюлозы и при регенерации маточного раствора в производстве глинозема.

Процесс каустизации идет по реакции



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется в результате взаимодействия с водой негашеной извести:



Так как реакция каустизации обратима, то до определенного момента она идет в правую сторону, т. е. с выделением CaCO_3 и NaOH, а затем устанавливается динамическое равновесие.

Равновесие можно сдвинуть в сторону выхода NaOH, только используя особенности этой реакции. Факторами, влияющими на выход NaOH, являются концентрация и соотношение исходных веществ, наличие и концентрация примесей, температура, время прохождения реакции. Результат процесса каустизации выражают степенью каустизации, которую определяют по формуле

$$k = \frac{C_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} 100 \%,$$

где k – степень каустизации, %;

C_{NaOH} и $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – концентрация NaOH и Na_2CO_3 соответственно, мг-экв/л.

Обычно в производственных условиях степень каустизации составляет 83 – 85 %.

Состояние равновесия реакции каустизации согласно закону действия масс определяют соотношением произведений растворимостей ионов веществ с наименьшей растворимостью. В данном случае это карбонат и гидрат окиси кальция.

Произведение растворимости гидрата окиси кальция равно

$$\text{ПР}_1 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}]^2,$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[OH^-]$ – концентрация ионов Ca^{2+} и OH^- в насыщенном водном растворе, г-моль/л.

Произведение растворимости при данной температуре - величина постоянная, поэтому растворимость гидроокиси должна уменьшаться при появлении ионов OH^- .

Произведение растворимости карбоната кальция равно

$$PP_2 = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}],$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[CO_3^{2-}]$ – концентрация ионов кальция и карбонат-ионов в насыщенном растворе карбоната кальция.

В данном случае растворимость карбоната кальция уменьшается в присутствии посторонних ионов CO_3^{2-} и Ca^{2+} .

В начале реакции при внесении гидроокиси кальция в раствор соды, содержащий только ионы CO_3^{2-} , растворимость карбоната кальция очень мала, а растворимость гидроокиси кальция такая же, как в чистой воде. Поэтому карбонат, образующийся в реакции каустизации, сразу выпадает в осадок, и реакция протекает слева направо до тех пор, пока увеличение растворимости карбоната кальция (вследствие падения концентрации соды в растворе) и уменьшение растворимости гидроокиси кальция (в результате появления в растворе едкого натра) не приведут к состоянию равновесия. В этот момент концентрация ионов кальция, находящихся в равновесии с ионами OH^- и CO_3^{2-} , будет равна:

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_1}{[OH^-]^2} = \frac{PP_2}{[CO_3^{2-}]}$$

Отсюда следует, что константа равновесия реакции каустизации

$$K_p = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{PP_1}{PP_2}$$

Важнейшим фактором, влияющим на равновесную степень каустизации, является концентрация взаимодействующих веществ. Меньшей концентрации смеси $NaOH$ и Na_2CO_3 соответствует более высокая степень каустизации, но получается раствор $NaOH$ меньшей концентрации.

Температура оказывает большое влияние на процесс каустизации. При повышении температуры растворимость $CaCO_3$ увеличивается, а растворимость $Ca(OH)_2$ снижается, что уменьшает теоретическую степень каустизации. Однако снижение температуры ниже $80 - 70^\circ C$ значительно увеличивает время каустизации, поэтому в производственных условиях каустизацию ведут при температуре $95 - 100^\circ C$.

Соотношение реагирующих веществ также оказывает влияние на процесс каустизации. Избыток извести оказывает ускоряющее влияние на процесс каустизации.

2. Цель работы и задание

Целью данной работы является знакомство с процессом каустизации. В процессе проведения работы необходимо:

- 1) изучить влияние различных факторов на степень каустизации;
- 2) построить графики зависимости степени каустизации от изученных факторов;
- 3) сделать выводы.

3. Ход работы

Изучение влияния концентрации реагирующих веществ на степень каустизации

В 5 мерных колб на 50 мл налить такое количество 1 н. раствора Na_2CO_3 , чтобы при добавлении дистиллированной воды получилось 50 мл раствора следующих концентраций: 0,1; 0,2; 0,4; 0,75; 1,0 г-экв/л соды. Затем в 5 стаканчиков на 100 – 150 мл внести стехиометрически необходимое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отвешенное на технических весах. Затем в каждый стаканчик прилить соответствующий раствор соды из мерной колбы. Содержимое стаканчиков перемешивать в течение 5 мин, дать отстояться и отфильтровать полученный раствор. Фильтрат проанализировать на содержание NaOH и $(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ и рассчитать степень каустизации. Построить график зависимости степени каустизации от концентрации соды.

Влияние температуры на степень каустизации

В 6 стаканчиков на 150 мл налить по 50 мл 1 н. раствора соды и нагреть с помощью водяной бани: 1-й стаканчик не нагревать; 2-й нагреть до 30 °С; 3-й – до 40 °С; 4-й – до 60 °С; 5-й – до 80 °С; 6-й – до 95 – 100 °С.

После того, как раствор нагреется до указанной температуры, в стаканчик добавить стехиометрически необходимое количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и выдержать при заданной температуре при перемешивании в течение 3 мин. Затем отфильтровать полученную суспензию через бумажный фильтр, проанализировать на содержание NaOH и $(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ и рассчитать степень каустизации. Построить график зависимости степени каустизации от температуры.

Влияние времени каустизации на степень каустизации

В 6 стаканчиков на 150 мл взвесить навеску $\text{Ca}(\text{OH})_2$, стехиометрически необходимую для реакции с 50 мл 1 н. раствора Na_2CO_3 , налить по 50 мл 1 н. раствора Na_2CO_3 и выдержать при перемешивании: 1-й стаканчик – 30 сек; 2-й – 1 мин; 3-й – 2 мин; 4-й – 5 мин; 5-й – 10 мин; 6-й – 20 мин. Затем отфильтровать полученную суспензию через бумажный фильтр, определить в фильтрате содержание NaOH и $(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ и рассчитать степень каустизации.

Построить график зависимости степени каустизации от времени каустизации. Сделать выводы.

Влияние соотношения реагирующих веществ на степень каустизации

В 6 стаканчиков на 150 мл налить по 50 мл 1 н. Na_2CO_3 и добавить рассчитанное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ так, чтобы соотношение $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Na_2CO_3 составляло: в 1-м стаканчике 0,5:1; во 2-м – 0,75:1; в 3-м – 1:1; в 4-м – 1,1:1; в 5-м – 1,2:1; в 6-м – 1,5:1.

Затем выдержать содержимое стаканчиков при перемешивании в течение 5 мин и отфильтровать суспензию через бумажный фильтр, определить в фильтрате содержание NaOH и $(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ и рассчитать степень каустизации.

Построить график зависимости степени каустизации от соотношения исходных веществ. Сделать выводы.

Методика определения общей щелочности ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$)

В колбу для титрования отобрать 1 мл исследуемого раствора, добавить 20 – 25 мл дистиллированной воды, добавить 2–3 капли метилоранжа и оттитровать 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски в розовую. Рассчитать содержание $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (мг-экв/л) по формуле

$$C = \frac{0,1V_1}{V_2},$$

где V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование, мл;

V_2 – объем раствора, взятый для титрования, мл.

Методика определения содержания NaOH

В колбу для титрования отобрать 1 мл исследуемого раствора, добавить 20 – 25 мл дистиллированной воды и 1,5 мл 1 н. раствора BaCl_2 ,

перемешать, добавить 2 – 3 капли фенолфталеина и оттитровать 0,1 н. раствором НСІ до обесцвечивания раствора. Содержание NaOH (мг-экв/л) рассчитать по формуле

$$C_{NaOH} = \frac{0,1\nu_1}{\nu_2},$$

где ν_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование, мл;

ν_2 – объем раствора, взятый для титрования, мл.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусакова М.А., Севастьянова Ю.В., Холмова М.А. Технология производства целлюлозы: учебное пособие. / Северный (Арктический) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, Ин-т теоретич. и приклад. химии. Архангельск: Сев. (Аркт.) федер. ун-т, 2011. 143 с.
2. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
3. Купчинская Е.В. Технология основных производств и промышленные выбросы: курс лекций. Екатеринбург: УГЛТУ, 2008-2009. Ч. 2: Металлургия и металлообработка, 2009. 94 с.
4. Пожидаева С.П. Основы производства. Материаловедение и производство металлов: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Технология и предпринимательство». М.: Академия, 2010. 192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Технология химической очистки сточных вод от хрома	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Регенерация медно-аммиачных отработанных травильных растворов.....	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Способы снижения расхода воды на промывку осадков.....	15
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. Технология каустизации карбонатных растворов	21
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	25